

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11279785
PUBLICATION DATE : 12-10-99

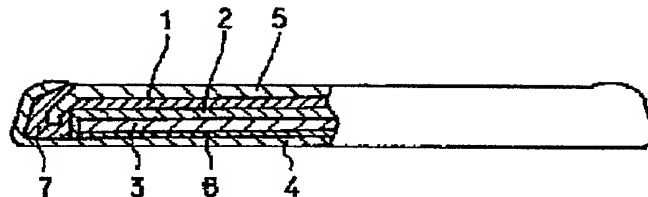
APPLICATION DATE : 31-03-98
APPLICATION NUMBER : 10087214

APPLICANT : OSAKA GAS CO LTD;

INVENTOR : TAKEZAKI KAZUHIRO;

INT.CL. : C25B 11/12 C25B 11/03

TITLE : COMPOSITE CARBON MATERIAL FOR
ELECTRODE, ITS PRODUCTION AND
NONAQUEOUS ELECTROLYTIC
SOLUTION SECONDARY CELL USING
THAT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a negative electrode material for a nonaqueous electrolytic soln. cell having excellent cycle life characteristics and a larger cell capacity than the theoretical discharge capacity of a graphite electrode by forming a coating layer produced from org. materials and metal compds. on the surface of the granular graphite to obtain the material containing a specified amt. of metal elements.

SOLUTION: Particulate graphite is mixed with one or more org. materials of petroleum and/or coal tars, pitch, aromatic resins and polymers, and with a specified amt. of one of more kinds of metal compds. and composite metal compds., and the mixture is heat treated. Thus, the obtd. composite carbon material consists of the particulate graphite the surface of which is coated with the reaction product of the particulate graphite, org. materials and metal compds and contains 3 to 20 wt.% metal elements. As for the metal compds., one kind of metal compd. of tin, Al, zinc and silicon or a mixture of two or more compds. can be used. For example, a lithium ion secondary cell is produced by assembling a negative pole 3 containing the composite material above described, a positive pole 1, electrolytic soln., a separator 2, a collector 6, an insulating packing 7 or the like.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-279785

(43) 公開日 平成11年(1999)10月12日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 5 B 11/12

11/03

識別記号

F I

C 2 5 B 11/12

11/03

審査請求 未請求 請求項の数 7 O_L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-87214

(22) 出願日 平成10年(1998) 3 月31日

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 王 生龍

大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 西野 仁

大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 沖見 克英

大阪府大阪市中央区平野町四丁目 1 番 2 号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外10名)

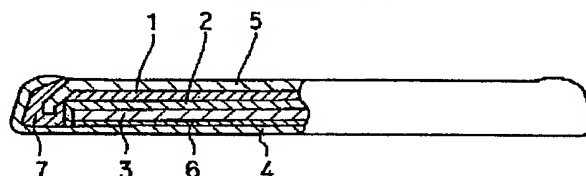
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極用複合炭素材料およびその製造方法並びにこれを用いた非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル寿命特性に優れ、電池容量が黒鉛電極の理論放電容量 (372mAh/g・carbon) を上回る非水電解液電池用負極材料を提供することを主な目的とする。

【解決手段】 粒子状黒鉛表面に有機材料と金属化合物とに由来する被覆層が形成されており、金属元素を3~20重量%含有することを特徴とする電極用複合炭素材料；およびこの複合炭素材料を負極として使用する非水電解液二次電池およびリチウムイオン二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】粒子状黒鉛表面に有機材料と金属化合物とに由来する被覆層が形成されており、金属元素を3〜20重量%含有することを特徴とする電極用複合炭素材料。

【請求項2】X線回折により求めた粒子状黒鉛のC軸とA軸方向の結晶子サイズをそれぞれLcとLaとし、002面の面間隔をd002とした場合に、LcとLaがそれぞれ300Å以上であり、d002が3.37Å以下である請求項1に記載の電極用複合炭素材料。

【請求項3】粒子状黒鉛と有機材料と金属化合物とを混合し、熱処理することを特徴とする、表面に有機材料と金属化合物とに由来する被覆層が形成されており、金属元素を3〜20重量%含有する電極用複合炭素材料の製造方法。

【請求項4】請求項1または2に記載の複合炭素材料を構成材料とすることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。

【請求項5】請求項1または2に記載の複合炭素材料を負極とすることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項6】請求項1または2に記載の複合炭素材料を構成材料とすることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極。

【請求項7】請求項1または2に記載の複合炭素材料を負極とすることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池などの非水電解液電池の負極材料として有用な炭素材料およびその製造方法並びに非水電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術とその問題点】近年電子機器の小型化に伴って、より高いエネルギー密度を有する二次電池が要求される様になっている。特に、非水電解液電池の中でも、リチウム二次電池は、高エネルギー密度型二次電池として注目されている。一般に、リチウム二次電池においては、金属リチウムを負極材料とし、これとリチウムを含む正極および非プロトン性有機溶媒に塩を溶解させた電解液が使用されている。

【0003】しかしながら、負極材料として金属リチウムを使用する二次電池においては、充放電の繰返しにより、電極表面にリチウムデントライドが析出する。このリチウムデントライドは、隔膜を貫通して次第に成長し、正極との間で短絡する危険性が大きいので、二次電池の充放電のサイクル寿命が短くなる。

【0004】この問題を解決する改善策として、負極材料として黒鉛を用いることが提案されている。この改良型二次電池では、黒鉛を負極として、リチウムを含む正極とともに非水電解液中で充電を行うことにより、リチウムが層状構造を有する黒鉛に吸蔵され、黒鉛層間化合物が生成する。逆に、放電を行う場合には、負極黒鉛層

間化合物中のリチウムは、黒鉛層間から放出され、正極に戻る。

【0005】この改良型リチウム二次電池においては、電気化学的な充電により、負極黒鉛とリチウムとが、層間化合物が生成して、炭素6個に対してリチウム1個が配位する状態(C6Li)の時に、最大で372mAh/g・carbonまで、負極の放電容量を高めることができる。しかしながら、このリチウム二次電池では、それ以上の高容量化は不可能である。

【0006】この問題を解決すべく、特開平5-121066号公報では、黒鉛粒子の表面を低結晶性炭素で被覆した炭素負極が提案されている。また、特開平8-45499号公報では、黒鉛の粒子表面に酸化銅を生成させることが提案されている。しかしながら、いずれの場合にも、黒鉛の理論最大放電容量は、達成されていない。特開平8-273702号公報は、黒鉛の粒子表面にリチウムと合金を形成し得るAgの微粒子を生成させることにより、二次電池の高容量化とサイクル寿命の延長化をはかることが提案されている。しかしながら、この技術は、二次電池のコストを高めるので、実用上大きな問題点がある。

【0007】一方、金属酸化物は、炭素材料に比して、真比重が高く、リチウムを大量に吸収することができることが最近見出されている。例えば、SnOに対しては、リチウムイオン8個が配位することができる。しかしながら、SnOの結晶構造が不安定なので、負極として利用するためには、サイクル特性が不安定であることが、実用化の障害となっている。

【0008】

【発明が解決しようする課題】従って、本発明は、サイクル寿命特性に優れ、電池容量が黒鉛電極の理論放電容量(372mAh/g・carbon)を上回る非水電解液電池用負極材料を提供することを主な目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の様な従来技術の問題点に留意しつつ、研究を重ねた結果、粒子状黒鉛に有機材料と特定の金属化合物とを混合し、特定の条件下に熱処理する場合には、粒子状黒鉛と金属化合物と有機材料との反応により生成した反応物がその表面を覆っている複合炭素材料が得られること、熱処理により有機材料に由来する被覆層と金属化合物との間である種の化学結合が形成されること、およびこの化学結合を形成された複合炭素材料が非水電解液二次電池用の負極材料として優れた特性を備えていることを見出した。

【0010】すなわち、本発明は、下記の電極用炭素材料およびその製造方法並びにこれを負極として用いる非水電解液二次電池を提供する。

【0011】1. 粒子状黒鉛表面に有機材料と金属化合物とに由来する被覆層が形成されており、金属元素を3〜20重量%含有することを特徴とする電極用複合炭素材料。

【0012】2. X線回折により求めた粒子状黒鉛のC軸とA軸方向の結晶子サイズをそれぞれLcとLaとし、002面の面間隔をd002とした場合に、LcとLaがそれぞれ300Å以上であり、d002が3.37Å以下である上記項1に記載の電極用複合炭素材料。

【0013】3. 粒子状黒鉛と有機材料と金属化合物とを混合し、熱処理することを特徴とする、表面に有機材料と金属化合物とに由来する被覆層が形成されており、金属元素を3〜20重量%含有する電極用複合炭素材料の製造方法。

【0014】4. 上記項1または2に記載の複合炭素材料を構成材料とすることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。

【0015】5. 上記項1または2に記載の複合炭素材料を負極とすることを特徴とする非水電解液二次電池。

【0016】6. 上記項1または2に記載の複合炭素材料を構成材料とすることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極。

【0017】7. 上記項1または2に記載の複合炭素材料を負極とすることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明においては、粒子状黒鉛と、石油系および／または石炭系のタール、ピッチ、芳香族系樹脂、高分子材料などの有機材料の少なくとも1種と、特定の金属化合物および複合金属化合物の少なくとも1種とを混合し、熱処理する。この熱処理により、粒子状黒鉛の表面を、粒子状黒鉛と有機材料と金属化合物との反応生成物が覆っている新しい複合炭素材料が得られる。

【0019】得られた複合炭素材料は、非水電解液二次電池の負極材料として優れた機能を発揮する。これは、上記の熱処理により、有機材料に由来する被覆層と金属化合物との間にある種の化学結合が形成されるので、金属化合物の結晶構造が充放電に際しての負極炭素材料の安定化に寄与するためと考えられる。

【0020】本発明においては、複合炭素材料の芯材となる黒鉛材料として、粒子状（鱗片状、球状）の天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンメクロビーズなどを使用することができるが、これらに限定されるものではない。黒鉛材料としては、X線広角回折法による(002)面の平均面間隔(d002)が3.37Å以下、C軸方向（(002)方向）の結晶子厚みLcが300Å以上、A軸方向（(110)方向）の結晶子厚みLaが300Å以上である結晶性の高い黒鉛材料を使用することが好ましい。黒鉛材料の粒径は、特に限定されないが、通常1〜500μm程度であり、より好ましくは10〜100μm程度である。

【0021】有機材料としては、代表的なものとして、a)石油系および石炭系のタールおよびピッチ、b)炭化可能なポリマー（フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリアク

ロリニトリル、レーヨン、セルロース、ポリアセン、ポリカーボネート、ポリパラフェニレンなど）、c)芳香族成分が架橋剤により架橋した芳香族樹脂などが例示されるが、これらに限定されるものではない。これらの有機材料は、それぞれ単独で使用しても良く、或いは2種以上を併用しても良い。

【0022】金属化合物としては、代表的なものとして、錫、アルミニウム、亜鉛およびケイ素の金属化合物の少なくとも1種或いは2種以上の混合物（以下、「特定金属化合物」という）が挙げられる。特定金属化合物としては、例えば、錫酸化物、酢酸錫などのカルボン酸錫塩、塩化第1錫などハロゲン化錫、リン酸錫などの無機酸錫塩などの錫化合物；アルミニウム酸化物、水酸化アルミニウム、アセトアルコキシアルミニウムジソプロピレートなどのアルミニウム化合物；水酸化亜鉛、リン酸亜鉛などの無機酸亜鉛塩など；二酸化ケイ素、四塩化ケイ素、ケイ酸などのケイ素化合物などが挙げられる。特定金属化合物は、単独で使用しても良く、或いは2種以上を併用しても良い。

【0023】本発明による複合炭素材料は、以下の様にして製造することができる。まず、粒子状黒鉛100重量部に対し、有機材料1〜100重量部程度（より好ましくは10〜50重量部程度）と特定金属化合物1〜100重量部程度（より好ましくは5〜30重量部程度）を配合した後、窒素雰囲気下1〜24時間程度、100〜380℃程度の条件で撹拌し、混合する。その結果、有機材料と特定金属化合物により被覆された黒鉛粒子が得られる。

【0024】次いで、得られた被覆黒鉛粒子を洗浄することにより、被覆層の厚さを調整する。洗浄に用いる有機溶媒としては、トルエン、キノリン、アセトンなどが挙げられる。洗浄時の温度は、最終的に得られる複合黒鉛材料の被覆層の厚みなどによっても変わるが、10〜100℃程度とすることが好ましい。

【0025】次いで、洗浄を終えた被覆黒鉛粒子を空気雰囲気下0.1〜10℃/分程度の昇温速度で200〜400℃程度まで昇温した後、同温度に1〜5時間程度保持することにより、有機材料由来の被覆層と金属化合物とが架橋反応する。加熱処理終了後、生成物を常温まで冷却する。次いで、加熱処理生成物を5〜50℃/分の速度で800〜1200℃程度、より好ましくは900〜1150℃程度、さらに好ましくは1000〜1125℃程度まで昇温し、所定温度で1〜2時間程度保持して、所望の複合炭素材料を得る。

【0026】この様にして得られた新しい複合炭素材料は、実質的に芯材と被覆層とからなっており、粒子状黒鉛に由来する高結晶性の炭素成分が75〜96重量%程度、有機材料に由来する低結晶性炭素が2〜15重量%程度、金属化合物に由来する金属元素が2〜15重量%程度からなっている。

【0027】本発明による複合炭素材料は、非水電解液二次電池、特にリチウムイオン二次電池の負極用材料と

して適している。

【0028】図1は、この様なリチウム二次電池の一例を示す概略断面図である。このリチウム二次電池は、前記複合炭素材料を含む負極3、正極1、電解液、セパレータ2、集電体6、絶縁パッキン7、封口板5、ケース4などの電池構成要素を用いて、常法に従って、組み立てることができる。本発明による複合炭素材料を含む負極3以外の構成要素としては、公知の材料をそのまま使用することができる。

【0029】正極活物質としては、例えば、一般式 LiMO_2 （ただし、Mは、Co、NiおよびMnの少なくとも1種を表わす）で表される複合金属酸化物、リチウムを含んだ層間化合物が好適で、特に LiCoO_2 を使用する場合に、良好な特性を発揮する。

【0030】また、電解液用溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)などが、単独で或いは2種以上の混合物として用いられる。

【0031】電解液としては、上記溶媒に LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 などの溶媒和しにくいアニオンを生成する塩を溶解した溶液が、使用される。

【0032】また、セパレータとしては保液性を有する材料、例えば、多孔質ポリプロピレン製不織布などのポリオレフィン系多孔質膜などが使用される。

【0033】本発明による非水電解質二次電池は、ポータブル電子機器の電源；各種メモリー、ソーラーバッテリーなどのバックアップ電源；電気自動車用電源、ロードレベリング用などの広い用途に使用される。

【0034】

【発明の効果】本発明により得られる新しい複合炭素材料を非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池の負極に用いる場合には、以下の様な顕著な効果が達成される。

【0035】負極活物質の放電容量は、黒鉛理論容量 $372\text{mAh/g} \cdot \text{carbon}$ を超える大きな値となる。従って、本発明による負極材料を用いる場合には、通常の黒鉛を使用する場合に比して、高容量でかつ高密度であるため、負極を小型化し、ひいては電池全体を小型化しても、十分な電池容量が得られる。従って、高エネルギー密度と共にサイクル寿命特性に優れた二次電池の開発に大きく貢献することができる。

【0036】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

【0037】実施例1

コールタール(有機化合物)25gと SnO (金属化合物)5gと平均粒径 $10\mu\text{m}$ の人造黒鉛粒子90gとをオートクレーブ中に入れ、常圧の窒素雰囲気下 80°C で1時間攪拌し、混合した。得られた被覆黒鉛粒子を常温下アセトンで洗浄し

た。その後、空気雰囲気中 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 300°C まで昇温した後、同温度に1時間保持して、反応物を架橋処理した。次いで、架橋反応生成物を常温まで冷却した後、 $50^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 1050°C まで昇温し、 1050°C にて1時間炭化して、電極用複合炭素材料を得た。

【0038】使用した人造黒鉛粒子のX線広角回折法による(002)面の平均面間隔(d_{002})は 3.37\AA 以下、C軸:(002)方向の結晶子厚み L_c は 300\AA 以上、A軸:(110)方向の結晶子厚み L_a は 300\AA 以上であった。

【0039】得られた複合炭素材料中の金属錫の含有率は、IPC分析により、5.2重量%であることが確認された。

【0040】得られた複合炭素材料の負極材としての特性を以下の様にして測定した。

【0041】得られた複合電極材料に対し、バインダーとして複合電極材料の10重量%に相当する量のポリフッ化ビニリデンを加えた後、N-メチル-2-ピロリドンを溶媒として混合した。得られた混合物を厚み $18\mu\text{m}$ の電解銅箔の片面に塗布し、空气中 80°C で30分間乾燥し、 $0.5\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で成型した後、 200°C で2時間真空乾燥した。

【0042】得られた成形体を負極とし、ポリプロピレン多孔質膜を介して、ステンレススチールネットに押しつけたリチウムシートを対極として、 LiClO_4 を1.0モル含むエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合電解液(体積1:1)中で $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で対 Li/Li^+ 電位 1mV まで定電流で充電し、定電圧 1mV で合計12時間充電した。放電は、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ で対 Li/Li^+ 電位 1.2V まで行い、その結果に基づいて、放電容量を求め、負極活物質重量当たりの放電電氣量として、 mAh/g で表示した。

【0043】このようにして求めた炭素材料中の金属錫の含有率と負極活物質の放電容量との関係を表1に示す。

【0044】実施例2～4

金属化合物として SnO 量はそれぞれ10g、15gおよび20gとした以外は実施例1と同様にして、負極材料を製作した。

【0045】炭素材料中の金属錫の含有率と負極活物質の放電容量との関係を実施例1と同様にして求めた。その結果を表1に併せて示す。

【0046】実施例5

天然黒鉛90gを使った以外は実施例1と同様にして負極材料を製作した。使用した高純度化処理天然黒鉛において、X線広角回折法による(002)面の平均面間隔(d_{002})は 3.37\AA 以下、(002)方向の結晶子厚みは 300\AA 以上、(110)方向の結晶子厚みは 300\AA 以上であった。

【0047】炭素材料中の金属錫の含有率と負極活物質の放電容量との関係を実施例1と同様にして求めた。その結果を表1に併せて示す。

【0048】実施例6

SnO₅gに代えて、Sn₂P₂O₇5gとSiO₂3gとを使用する以外は実施例1と同様にして、負極材料を製作した。

【0049】炭素材料中の金属錫の含有率と負極活物質の放電容量との関係を実施例1と同様にして求めた。その結果を表1に併せて示す。

【0050】実施例7

SnO₅gに代えて、SnO₅gとAl₂O₃3gを使用する以外は実施例1と同様にして、負極材料を製作した。

【0051】炭素材料中の金属錫の含有率と負極活物質の放電容量との関係を実施例1と同様にして求めた。その結果を表1に併せて示す。

【0052】比較例1

有機化合物としてコールタール25gと人造黒鉛90gとを使用する以外は実施例1と同様にして、負極材料を製作した。

【0053】得られた負極材料を使用する電池の放電容量を実施例1と同様にして求めた。その結果を表1に併せて示す。

【0054】比較例2

有機化合物としてコールタール25gと天然黒鉛90gとを使用する以外は実施例1と同様にして、負極材料を製作した。

【0055】得られた負極材料を使用する電池の放電容量を実施例1と同様にして求めた。その結果を表1に併せて示す。

【0056】

【表1】

表 1

	黒鉛 (g)	タール (g)	Sn含有率 (g)	放電容量 (mAh/g)
実施例1	90	25	4.9	379
実施例2	90	25	9.5	405
実施例3	90	25	13.7	431
実施例4	90	25	18.7	440
実施例5	90	25	5.0	390
実施例6	90	25	5.1	400
実施例7	90	25	4.5	425
比較例1	90	25	0.0	340
比較例1	90	25	0.0	355

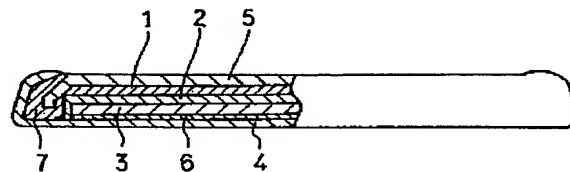
【図面の簡単な説明】

【図1】リチウム二次電池の一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1：正極
- 2：セパレータ
- 3：負極
- 4：ケース
- 5：封口板
- 6：集電体
- 7：絶縁パッキン

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 竹崎 和弘

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内